

УДК 621.315.592

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ Si:Ge И Si:Sn,
ЛЕГИРОВАННЫХ ИЗОВАЛЕНТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ
В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО**

д-р физ.-мат. наук В.В. ПЕТРОВ
(Белорусский государственный университет, Минск)

Рассматриваются получение и свойства монокристаллов Si:Ge и Si:Sn, легированных изовалентными примесями в процессе выращивания по методу Чохральского.

Определены основные физико-химические параметры, характеризующие поведение Ge и Sn как в расплаве, так и в твердом растворе на основе Si. Установлены особенности введения примесей кислорода, углерода, бора и фосфора в кристаллы Si:Ge и Si:Sn. Обнаружены и объяснены эффекты подавления генерации кислородосодержащих термодоноров и рекомбинационно-активных центров в Si:Ge. Особое внимание уделено структурным исследованиям, результаты которых позволили не только предложить модель с концентрационной зависимостью поведения в кристаллах кремния изовалентных примесей, но и определить оптимальные пределы легирования германием и оловом.

Введение. Один из наиболее перспективных методов оптимизации параметров кристаллов и структур на основе Si заключается в использовании легирования изовалентными примесями (ИВП). Так как их влияние на многие физические процессы определяется концентрацией ИВП ($N_{\text{ИВП}}$), то особый интерес представляют материалы, содержащие примеси в таких пределах, когда не происходит ни срыва бездислокационного роста слитков, ни нарушения монокристалличности их структуры.

Для кремния наиболее перспективно легирование германием, обладающим неограниченной растворимостью и способным образовывать непрерывный ряд твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Поскольку интерпретация поведения данной ИВП обычно основывается на анализе эффектов, связанных с деформацией решетки матрицы, то для сравнения в работе приведены также данные для кремния, легированного оловом, имеющим больший, чем у Ge ковалентный радиус.

Получение монокристаллов. Распределение ИВП. Выращивание монокристаллов Si:Ge и Si:Sn n- и p-типа проводимости осуществлялось по стандартному методу Чохральского в атмосфере Ar [1]. Слитки диаметром 80 мм получали из загрузки 4 кг в направлениях [100] и [111]. Присадка навески ИВП выполнялась с помощью кварцевой лигатурницы. Все слитки, включая и контрольный (нелегированный ИВП), выращивались в идентичных условиях.

Эффективные коэффициенты испарения германия (α_{Ge}) и олова (α_{Sn}) из расплава кремния определялись методом выдержки расплава при остановке вытягивания для слитков, легированных ИВП до концентраций $\sim 10^{20}$ и $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Процесс проводился в протоке аргона с разрежением [2]. Средние значения α_{Ge} и α_{Sn} составили $1,4 \cdot 10^{-5}$ и $5,4 \cdot 10^{-5}$ соответственно, что свидетельствует о более интенсивном испарении примеси германия из расплава кремния.

Коэффициенты диффузии ИВП в расплаве Si, определенные «капиллярно-резервуарным» методом [3], разнились не столь значительно: $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ – для Ge; $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ – для Sn.

Определение эффективного коэффициента распределения германия ($K_{\text{эф}}$) в кремнии проводилось по стандартной методике, заключающейся в экстраполяции к нулю кривой, описывающей реальное распределение ИВП по длине кристалла, а также с помощью метода, основанного на определении $N_{\text{ИВП}}$ в двух произвольно выбранных по длине слитка сечениях [4].

Как было установлено, $K_{\text{эф}}$ проявляет зависимость и от концентрации германия, и от массы расплава в тигле (рис. 1, 2). По всей вероятности, первый эффект связан с концентрационной зависимостью коэффициента диффузии атомов Ge в расплаве кремния; второй – с тем фактом, что увеличение геометрических размеров кристалла коррелирует с ростом линейных размеров кварцевых тиглей для вытягивания монокристаллов, приводящего к возрастанию роли в массопереносе свободной конвекции в расплаве.

Что касается, эффективного коэффициента распределения олова в расплаве кремния, то его величина составила 0,04.

Влияние ИВП на поведение основных легирующих примесей В и Р. Как было установлено из измерений эффекта Холла и спектров фотолюминесценции (ФЛ), с ростом N_{Ge} возрастает концентрация бора в электрически активном узлом положении. С учетом того, что ковалентный радиус кремния

меньше, чем у германия, но превышает размеры атомов бора, переход последних из междоузлий в положение замещения энергетически выгоден, так как при этом уменьшается степень сжатия решетки Si:Ge. Данный вывод ранее подтвердили эксперименты в кристаллах, облученных высокоэнергетичными электронами [5].

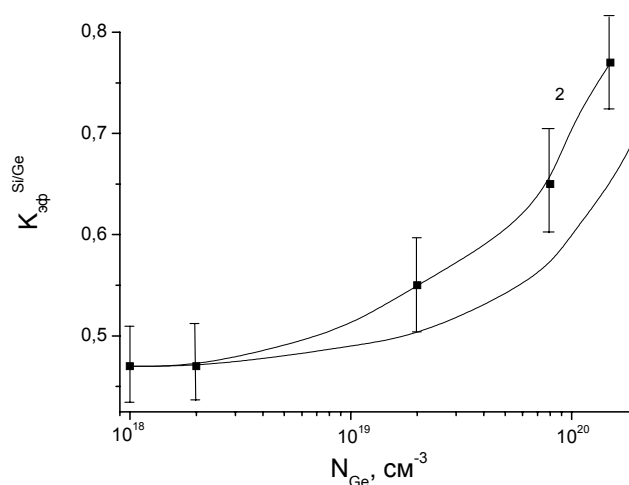


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента распределения германия в кремнии от содержания Ge в твердой фазе:
1 – расчетная кривая; 2 – экспериментальные данные

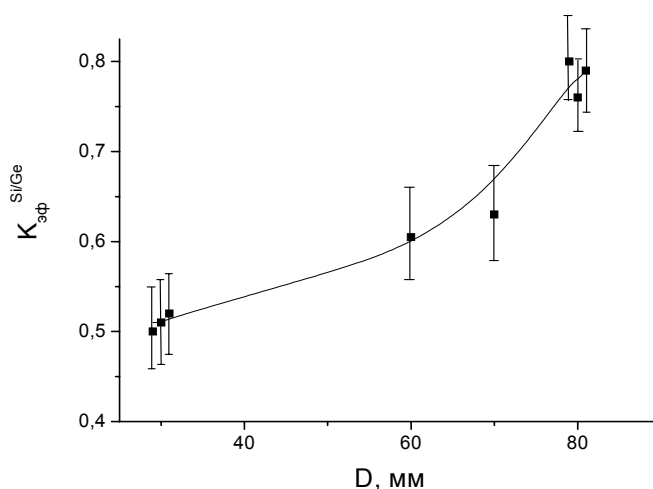


Рис. 2. Зависимость эффективного коэффициента распределения германия в кремнии от диаметра тигля (концентрация Ge в твердой фазе $N_{Ge} \sim (8 \cdot 10^{19} \dots 1,5 \cdot 10^{20}) \text{cm}^{-3}$)

Особенности поведения фосфора можно объяснить в рамках модели, учитывающей уменьшение коэффициента сегрегации данной примеси в Si:Ge – в верхней части слитка концентрация фосфора в данном материале была меньше, а в нижней превышала содержание P в контрольных (нелегированных германием) кристаллах.

При анализе спектров фотолюминесценции было установлено, что основным механизмом излучения в Si:Ge является рекомбинация на экситонах, связанных на примесях В и Р. В спектрах наблюдалось смещение в низкоэнергетическую область как бесфононных полос ФЛ, так и их фононных повторений. В Si, легированном Ge и Sn, при малых концентрациях ИВП превалировал эффект смещения полос ФЛ, при больших – их уширение.

В Si:Ge смещение полос ФЛ проявлялось уже при $N_{Ge} \sim 3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, а их уширение – при $N_{Ge} > 5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Так как деформационный потенциал олова выше, чем у германия [6], то заметное изменение характеристик полос ФЛ в Si:Sn проявлялось при меньших концентрациях ИВП ($\sim 8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$).

Поведение кислорода и углерода в Si:ИВП. Концентрации данных технологических примесей определялись из измерения интенсивности полос ИК-поглощения при 9,1 и 16,5 мкм. Градуировочные

коэффициенты составили: $3,3 \cdot 10^{17}$ – для кислорода; $1,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ – для углерода. Как было установлено, легирование монокристаллов кремния германием до уровня $\leq 2,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ или оловом до концентрации $\leq 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ не оказывает заметное влияние на процессы вхождения в растущий монокристалл фоновых технологических примесей кислорода и углерода. Были выявлены лишь ранее установленные закономерности [6], связанные с изменением тонкой структуры полос ИК-поглощения.

Структурные исследования. Достаточно высокие структурные свойства кристаллов Si:Ge были подтверждены данными электронно-микроскопических исследований, выполненных на «просвет» – в кристаллах, не подвергнутых после выращивания дополнительной термообработке, микродефекты отсутствовали.

Эксперименты, проведенные методом дифракции монохроматических γ -квантов ($\lambda = 0,03 \text{ \AA}$; $E = 412 \text{ кэВ}$; $\Delta\lambda/\lambda \leq 10^{-6}$), выявили зависимость степени совершенства кристаллической структуры кремния от концентрации примеси германия.

Измерения углового распределения интенсивности и интегрального коэффициента отражения для рефлексов (400) и (800) методом ω -сканирования в геометрии Лауэ показали (рис. 3), что при достижении «критической» концентрации германия, составляющей $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, происходит кардинальная трансформация структуры монокристаллов. Данный эффект может быть объяснен неомогенным распределением атомов ИВП по узлам кристаллической решетки при высоких уровнях легирования Ge. Когда его концентрация не превышает $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, атомы примеси в основном замещают атомы кремния в узлах матрицы, располагаясь статистически однородно и не вызывая значительных упругих напряжений локального характера.

При концентрациях ИВП, превышающих «критическое» значение, в кристаллах генерируются комплексы дефектов, создающие напряжения в решетке Si и приводящие к нарушению когерентности рассеяния кристаллом γ -излучения. Дальнейшее увеличение N_{Ge} сопровождалось разрастанием данных структурных нарушений, их трансформацией в кластеры, что приводило к дальнейшему увеличению упругих напряжений в решетке.

Накопленная при образовании этих дефектов энергия обычно должна компенсироваться «разворотом» друг относительно друга отдельных областей кристалла с образованием малоугловых (порядка $1'$) границ. По всей вероятности, в кристаллах Si:Ge при концентрации ИВП, близкой к $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, внутренние упругие напряжения по величине сравнимы с известными «критическими» напряжениями, характерными для образования при повышенных температурах дислокаций в кремнии. Если следовать такой логике, то с увеличением уровня легирования германием до «критических» величин, следует ожидать эффективной генерации дислокаций в кристалле, что и наблюдалось в эксперименте.

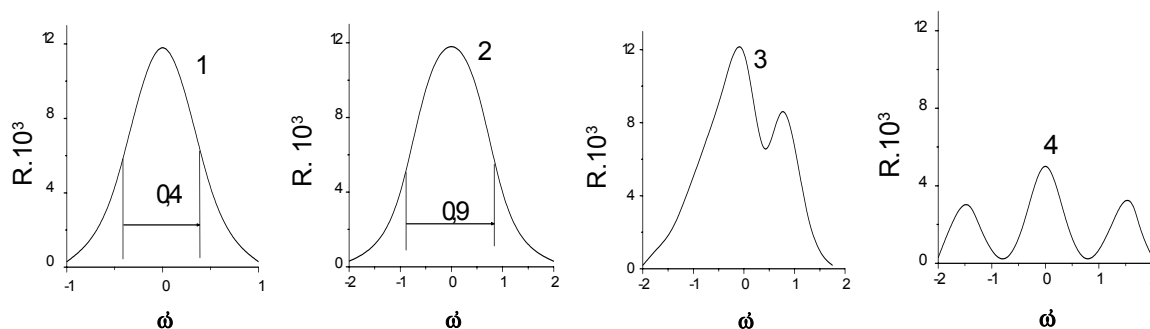


Рис. 3. Кривые качания для кремния, легированного германием ($N_{\text{Ge}}, \text{ см}^{-3}$: 1 – $1,2 \cdot 10^{20}$; 2 – $2,0 \cdot 10^{20}$; 3 – $3,0 \cdot 10^{20}$; 4 – $4,0 \cdot 10^{20}$)

Металлографические исследования картин травления области срыва бездислокационного роста Si:Ge при использовании хромового травителя показали, что нарушения бездефектного роста кристаллов не связаны с возникновением ячеистой структуры, обусловленной нарушением стабильности гладкого фронта кристаллизации. Монокристалличность структуры была зафиксирована и после срыва бездислокационного роста слитка на длине до $1,5 \dots 2,0 \text{ см}$ от его сечения с $N_{\text{Ge}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Слиток трансформировался в поликристалл на больших расстояниях. Эти результаты, а также данные дифракции γ -излучения свидетельствуют о том, что в данном случае основной причиной генерации дислокаций является, по-видимому, сегрегация в твердом растворе примесных атомов германия, сопровождающаяся формированием кластеров.

Максимальная концентрация олова, достигнутая при выращивании бездислокационных монокристаллов, составила $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В отличие от Si:Ge, в кремнии, легированном Sn, в области нарушения

бездислокационного роста наблюдался специфический бороздчатый рельеф на внешней поверхности монокристаллов, а при селективном травлении в хромовом травителе соответствующих сечений в последних проявлялась четкая ячеистая субструктура.

Электрофизические свойства и термостабильность. Исследования, выполненные методами измерения ИК-поглощения, эффекта Холла и проводимости, выявили, что присутствие ИВП германия в достаточно высокой концентрации подавляет генерацию ростовых термодоноров. Кроме того, было обнаружено подавление образования дополнительных центров преципитации кислорода, обусловленное частичным распадом пересыщенного твердого раствора данной примеси, происходящим при охлаждении слитка от температуры плавления Si:Ge до комнатной. Как было установлено, легирование кремния ИВП увеличивало длительность инкубационного периода образования центров преципитации кислорода и подавляло процесс их генерации. Кроме того, присутствие германия в концентрации $\geq 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ приводило к снижению начальной скорости введения (НСВ) и максимально достижимой концентрации (МДК) кислородосодержащих термодоноров (ТД), образующихся при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$ (рис. 4).

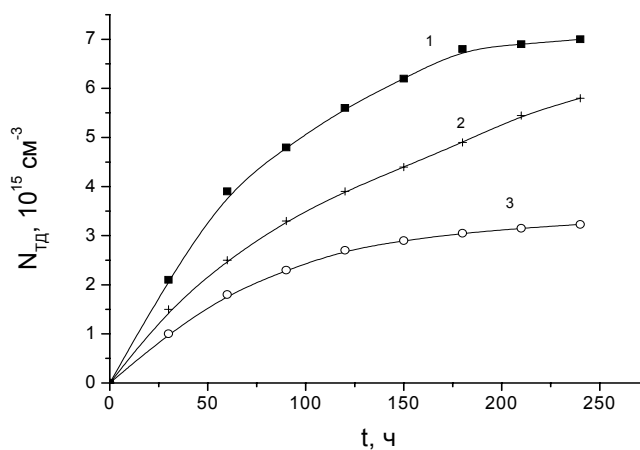


Рис. 4. Кинетические кривые генерации термодоноров в Si:Ge при 450°C
($N_{\text{Ge}}, \text{см}^{-3}$: 1 – менее $3 \cdot 10^{18}$; 2 – $3 \cdot 10^{19}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{20}$)

Для высокотемпературных ТД (рис. 5), вводящихся в температурном интервале $650 \dots 900^\circ\text{C}$, было установлено, что параметры, описывающие кинетику их накопления (НСВ, МДК), проявляют эффект немонотонной зависимости от содержания изовалентной примеси, усиливавшийся с ростом длительности предварительной термообработки ($t_{\text{ПТО}}$) и температуры отжига ($T_{\text{отж.}}$).

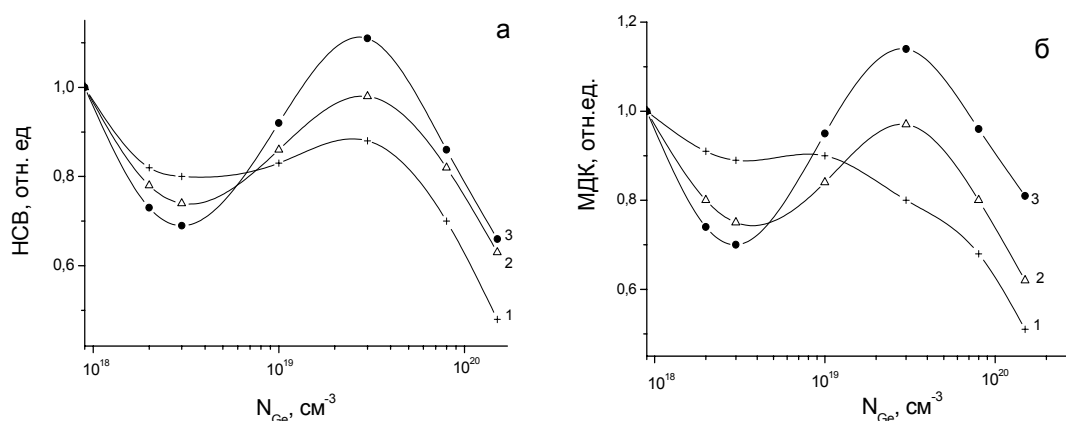


Рис. 5. Зависимость от содержания германия начальной скорости введения (а) и максимально достижимой концентрации (б) высокотемпературных термодоноров.
 $T_{\text{отж.}}, ^\circ\text{C}$: 1 – 650 ; 2, 3 – 800 . $t_{\text{ПТО}}$, ч.: 1 – 120 ; 2 – 175 ; 3 – 350

Обнаруженные экспериментально эффекты можно объяснить в рамках следующей модели. В кристаллах с неоднородным распределением полей упругих напряжений при малой концентрации изова-

лентной примеси возникает дополнительный диффузионный поток точечных дефектов [7]. Силы, действующие на вакансию, будут направлены по градиенту давления, т.е. в сторону более сжатой части кристалла. При $N_{\text{Ge}} \leq 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ диффузия дефектов вакансионного типа, являющихся зародышами для преципитатов кислорода, преимущественно направлена к атому ИВП, вблизи которого возрастает вероятность их аннигиляции и связывания в комплексы. В итоге концентрация зародышей уменьшается, процессы генерации высокотемпературных ТД и преципитации кислорода подавляются. При увеличении N_{Ge} происходит перекрытие полей упругих напряжений, потенциальный рельеф выравнивается, и условия протекания процессов генерации термодиффектов в Si:ИВП будут близки к условиям, реализуемым в контрольном материале. Вследствие повышения концентрации вакансий эффективность образования высокотемпературных доноров в кристаллах Si:Ge с $N_{\text{Ge}} \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ будет выше, чем в контрольном кремнии. При увеличении содержания германия до $\sim 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ из-за возрастающей неоднородности распределения ИВП, а возможно и вследствие кластерирования вновь проявится «рельефность» потенциала, что приведет к замедлению процессов преципитации кислорода и генерации высокотемпературных термодоноров.

Закключение. Измерения спектров ИК-поглощения показали, что энергетическое положение полос, связанных с термодонорами, не изменялось с ростом уровня легирования Ge, но их интенсивность заметно уменьшалась (в частности, известные полосы ТД при 402, 440, 468, 478, 646, 825, 862, 905 и 1045 см^{-1} при N_{Ge} свыше $\sim 1,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в спектрах не наблюдались). Что касается изменения спектральных параметров отдельных полос поглощения, то доминировал эффект их уширения при росте содержания ИВП. В частности, полуширина полосы при 715 см^{-1} в образцах с $N_{\text{Ge}} \sim 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ примерно в три раза превосходила соответствующую величину, измеренную для контрольного материала.

Существенного влияния примеси олова на процессы образования термодоноров в бездислокационных кристаллах даже при критическом уровне легирования ($\sim 1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) обнаружено не было.

Повышение термостабильности монокристаллов кремния при их легировании германием было подтверждено и результатами электронно-микроскопических исследований – плотность типичных макродефектов, вводящихся при распаде пересыщенного твердого раствора кислорода в кремний при термообработках кристаллов, легированных Ge, была значительно меньше, чем в контрольном материале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабич, В.М. Кислород в монокристаллах кремния / В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. – Киев: Интерпрес ЛТД, 1997. – 240 с.
2. Испарение примеси фосфора в процессе получения монокристаллов кремния методом с пьедестала / Х.И. Макеев [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, № 2. – С. 189 – 191.
3. Шашков, Ю.М. Диффузия примесей в расплавленном кремнии / Ю.М. Шашков, В.М. Гуревич // Журнал физической химии. – 1968. – Т. 42, № 8. – С. 2058 – 2060.
4. Туровский, Б.М. Метод расчета распределения удельного сопротивления по длине кристаллов при совместном переходе донорных и акцепторных примесей в кристаллы полупроводников, выращиваемых по методу Чохральского / Б.М. Туровский, В.М. Никитин // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1966. – Т. 2, № 12. – С. 2089 – 2095.
5. Влияние германия на процессы дефектообразования в кремнии / Д.И. Бринкевич [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28, № 3. – С. 480 – 483.
6. Неймарк, Е.И. Локальное искажение кристаллического потенциала и примесные состояния в сплаве кремний – германий / Е.И. Неймарк, Б.Д. Шанина // Физика и техника полупроводников. – 1987. – Т. 21, № 4. – С. 757 – 759.
7. Термическое дефектообразование в кремнии, легированном германием / Д.И. Бринкевич [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, № 8. – С. 1376 – 1378.

Поступила 21.01.2008